Ueber

heterobicyclische Verbindungen und Hydrazone von Dithiokohlensäureestern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hans Fehn

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1903.

Erlangen, 1904.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

97

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Dekan: Herr Professor Dr. Geiger.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

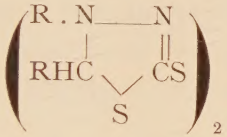
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549808_0013

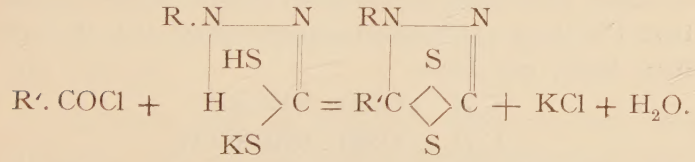
Theoretischer Teil.

Wie schon vor längerer Zeit beobachtet wurde[1]), zerfallen Thiobiazolindisulfide



ausserordentlich leicht in das entsprechende Merkaptan und wasserstoffärmere Produkte, welche letztere M. Busch[2]) neuerdings als Endothiothiobiazoline

erkannt und durch direkten Aufbau aus Dithiokarbazinsäure und Säurechloriden dargestellt hat.

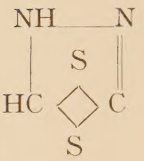


Um zu der Stammsubstanz dieser Körperklasse, dem Endothiothiobiazolin

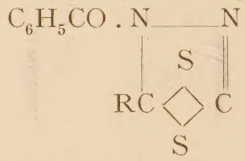
---

1) Ber. 28, III. 2645.

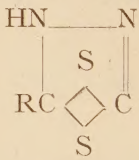
2) Journal für prakt. Chemie 67, 250; 60, 218.



zu gelangen, stellte ich mir, ausgehend von Benzhydrazid $C_6H_5CO \cdot NH \cdot NH_2$, die bisher noch unbekannte Benzoyldithiokarbazinsäure $C_6H_5CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ dar, aus der ich dann durch Kombination mit Säuren, bezw. Säurechloriden, zu Endothio-benzoylthiobiazolinen



zu kommen hoffte. Durch Abspaltung der Benzoylgruppe gedachte ich dann weiterhin die einfachsten Vertreter der Endothio-thiobiazoline



erhalten zu können.

Der erste Teil des Weges erwies sich als gangbar. Die Benzoyldithiokarbazinsäure liess sich in Form ihrer Salze und Ester

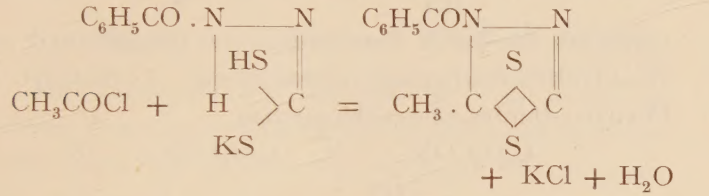
$$C_6H_5 \cdot CONH \cdot NHCSSK$$

$$C_6H_5 \cdot CONH \cdot NHCSSCH_3$$

ohne Schwierigkeit darstellen.

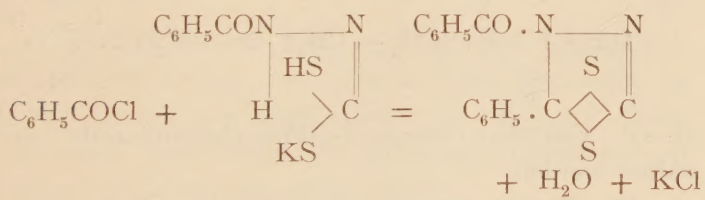
Die Erreichung des Zieles, die Synthese der Endothio-benzoylthiobiazoline scheiterte jedoch an der allzu geringen Beständigkeit der Benzoyldithiokarbazinsäure.

Als ich Acetylchlorid auf benzoyldithiokarbazinsaures Kalium einwirken liess, um (3—5) Endothio-1-Benzoyl-5-Methylthiobiazolin nach der Gleichung



zu erhalten, bekam ich ein Produkt, dessen Analyse ganz andere Werte ergab als die theoretisch berechneten. Dass es keine Endothioverbindung war, d. h. kein brückenartig gebundenes Schwefelatom enthielt, ging schon daraus hervor, dass es Jodmethyl nicht addierte.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoyldithiokarbazinsaures Kalium, welche zu (3,5) Endothio-1-Benzoyl-5-Phenyl-thiobiazolin

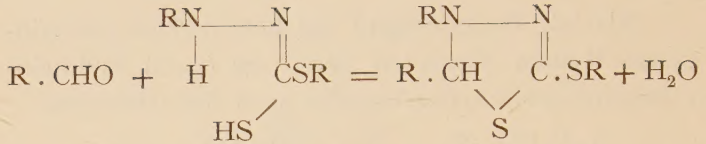


führen sollte, erhielt ich unter Spaltung der Benzoyldithiokarbazinsäure Dibenzoylhydrazin $C_6H_5CO.NH—NH.COC_6H_5$.

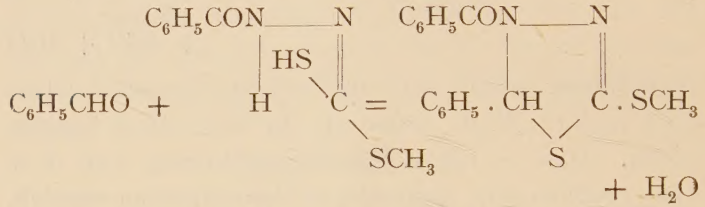
Nachdem nun M. Busch[1]) gefunden hat, dass Aldehyde sich mit den Estern der Dithiokarbazinsäure vereinigen,

---

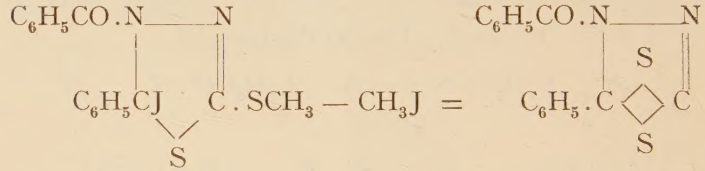
1) Ber. 28, 2647.
Journal für prakt. Chemie 67, 240.



versuchte ich durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyldithiokarbazinsäuremethylester 1-Benzoyl-4-Phenyl-3-thiobiazolin-3-thiomethan



zu erhalten. Nach dem Vorgange Busch's sollte in dem erwarteten Körper der Wasserstoff durch Jod ersetzt werden und darauf durch Abspaltung von Jodmethyl

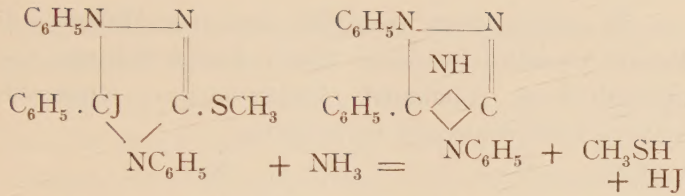


(3—5) Endothio-1-Benzoyl-5-Phenyl-thiobiazolin erhalten werden.

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyldithiokarbazinsäuremethylester vollzog sich jedoch nicht in der oben angedeuteten Richtung, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich.

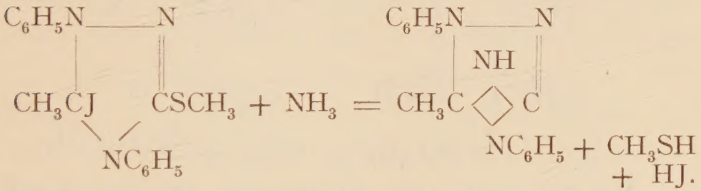
Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf (1, 4, 5)- Triphenyljodtriazol-3-thiomethan stellte M. Busch[1]) die Verbindung: Endimidotriphenyldihydrotriazol dar.

1) Journal für prakt. Chemie 67, 212, 232.

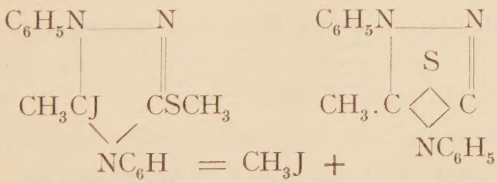


Ich versuchte nun festzustellen, ob auch aus anderen Triazolen solche Endimido-Verbindungen darstellbar sein, ob also die Bildung dieser Verbindungen eine allgemeine Reaktion für Triazole sei.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf (1-4) Diphenyl-5-Methyljoddihydrotriazol-3-thiomethan wollte ich Endimido-(1-4)-Diphenyl-5-Methyldihydrotriazol herstellen.



Durch Erhitzen von (1-4) Diphenyl-5-Methyljodtriazol-3-thiomethan mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bei Temperaturen von 180—200° bildete sich unter Abspaltung von Jodmethyl Endothio-(1-4) Diphenyl-5-Methyl-dihydrotriazol[1])

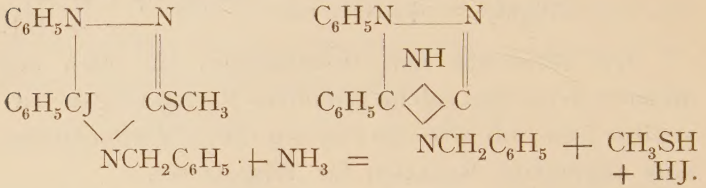


Bei stärkerem Erhitzen trat Spaltung des Moleküls ein. Es resultierte Phenylhydrazin.

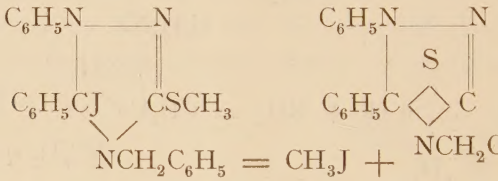
---

1) Vgl. Journal für prakt. Chemie 67, 232.

Es wurde nun versucht, aus (1,5) Diphenyl-4-Benzyl-5-joddihydrotriazol durch Einwirwirkung von alkoholischem Ammoniak Endimido-(1,5) Diphenyl-4-Benzyl-dihydrotriazol herzustellen.



Bei Temperaturen von 170—180° bildete sich, analog dem vorigen Falle, unter Abspaltung von Jodmethyl Endothio-(1-5) Diphenyl-4-Benzyldihydrotriazol.



Bei Steigerung der Temperatur auf 200° wurde ein Schwefel haltiges Produkt erhalten, das sich im Aussehen von der Endothioverbindung unterschied. Da es jedoch nach mehrmaligem Umkrystallisieren keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, und da ferner die Ausbeute eine sehr schlechte war, mussten die Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden.

Wenn sich somit auch der Verlauf der in letzterem Falle statthabenden Reaktion nicht verfolgen liess, so geht aus den vorliegenden Versuchen doch hervor, dass die Endimido-Verbindungen auf dem eingeschlagenen Wege nicht allgemein zugänglich sind, wie man nach den Versuchen von M. Busch und S. Schneider[1]) hätte annehmen können. Zweifellos

1) Journal für prakt. Chemie 67, 213, 232.

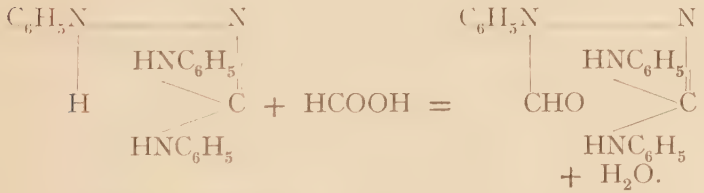
liegt keine Neigung zur Bildung der fraglichen heterobicyklischen Systeme vor.

Für die vielen vergeblichen Versuche wurde ich dadurch entschädigt, dass es mir gelang, in direkter Synthese eine Endimido-Verbindung, deren Imidwasserstoffatom durch die Phenylgruppe ersetzt ist, zu gewinnen. Durch Einwirkung von Ameisensäure auf Triphenylamidoguamidin

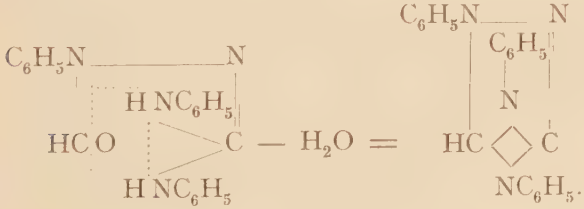
$$C_6H_5NH - N = C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

erhielt ich einen Körper, welcher der Analyse zufolge entstanden sein muss durch Vereinigung eines Moleküls Triphenylamidoguanidin und eines Moleküls Ameisensäure unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen. Durch Einwirkung von Ameisensäure auf Triphenylamidoguanidin bildet sich Formyltriphenylamidoguanidin



und dieses spaltet unter den von mir gewählten Bedingungen Wasser ab unter Bildung der Endimido-Verbindung.

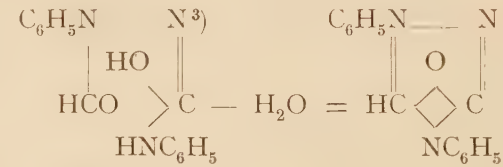


Dieselbe ist demnach als (3-5) Endanilo- (1-4) Diphenyltriazol zu bezeichnen.

Die neue Verbindung, intensiv gelb gefärbt, erwies sich als starke Base. Ihre Salze mit Säuren sind farblos. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Formel

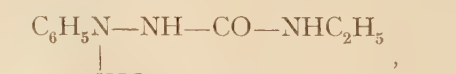
$$PtCl_6H_2(C_{20}H_{16}N_4)_2.$$

Ausser den bereits oben erwähnten heterobicyklischen Systemen, die Schwefel oder Stickstoff als »Brückenglieder« enthalten, sind auch bereits Verbindungen mit Brücken-Sauerstoff[1]) bekannt geworden. So wurde Endoxy-(1-4)-Diphenyldihydrotriazol durch intramolekulare Wasserabspaltung aus Formyl-(1,4)-Diphenylsemikarbazid erhalten[2]).



Um festzustellen, ob es sich hier um eine allgemein gültige Reaktion handele, habe ich die Versuche einerseits auf 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid und andererseits auser auf Ameisensäure auf Essigsäure und Benzoesäure ausgedehnt.

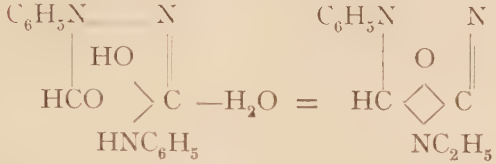
Durch Einwirkung von Ameisensäure auf 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid erhielt ich 1-Formylphenyl-4-Aethylsemikarbazid



---

1) M. Busch, Ber. 34, 320; 35, 973.
2) M. Busch, Journal für prakt. Chemie 67, 263.
3) Die Semikarbazide können auch nach der tautomeren Form R . NH — N = C . OH — NHR' reagieren.

welches beim Erhitzen auf höhere Temperatur Wasser abspaltet unter Bildung von Endoxy-1-Phenyl-4-Aethyl-dihydrotriazol.

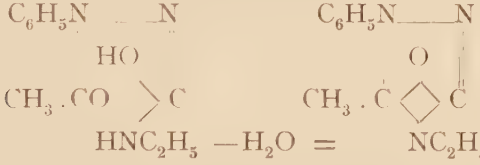


Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid au 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid stellte ich 1-Acetyl-phenyl-4-Aethylsemikarbazid

$$C_6H_5N{-}NH{-}CO{-}NHC_2H_5$$

$$CH_3CO$$

dar, welches durch Wasserabspaltung in Endoxy-1-Phenyl-4-Aethyl-5-Methyldihydrotriazol übergeht.



Aus Acetyl-(1-4)-Diphenylsemikarbazid

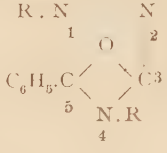
$$C_6H_5N{-}NH{-}CO{-}NHC_6H_5$$

$$CH_3 . CO$$

konnte durch Erhitzen keine Endoxy-Verbindung erhalten werden.

Beim Erhitzen der Acetyl-Verbindung über ihre Schmelztemperatur resultierte unter weitgehender Spaltung s-Diphenylharnstoff.

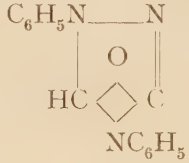
Endoxy-Verbindungen, welche in Stellung 5 eine Phenylgruppe enthalten[1]), konnten nicht dargestellt

[1] 

werden. Das 1-Benzoyl (1-4) Diphenylsemikarbazid veränderte sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt nicht. Dasselbe wurde nach verschiedenen vergeblichen Versuchen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung von s-Diphenylsemikarbazid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin dargestellt.

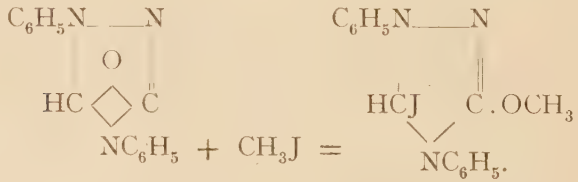
$$C_6H_5NH—NH—CO—NHC_6H_5 + C_6H_5COCl + C_5H_5N =$$
$$C_6H_5N(COC_6H_5)—NH—CO—NHC_6H_5 + C_5H_5N.HCl.$$

Mit dem oben erwähnten, von M. Busch dargestellten Endoxy-(1-4) Diphenyldihydrotriazol



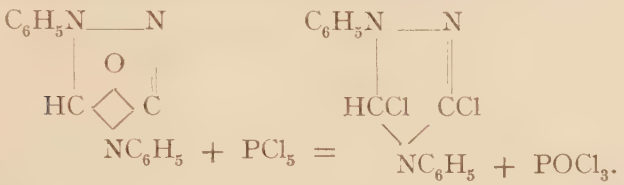
machte ich einige Versuche, um über seine Konstitution, bezw. über die Natur des Brücken-Sauerstoffatoms, welches in dieser und den analogen Verbindungen anzunehmen ist, Aufschluss zu erhalten.

Man sollte annehmen, dass sich an diese Endoxy-Verbindung, analog den Endothio-Körpern, Jodmethyl anlagern lasse.



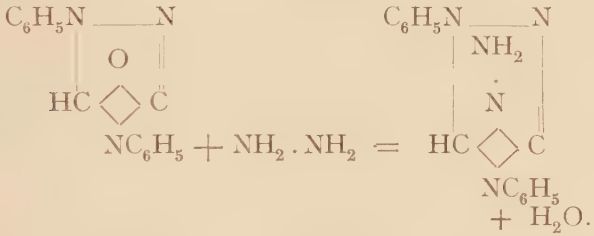
Bei der Einwirkung von Jodmethyl wurde jedoch ein Produkt erhalten, welches viel weniger Jod enthielt als der Theorie entsprach. Durch Behandlung mit Natronlauge wurde der Endoxy-Körper daraus wieder zurückerhalten.

Mit Phosphorpentachlorid könnte die Endoxy-Verbindung folgendermassen reagieren;



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde jedoch der Endoxy-Körper gespalten.

Hydrazinhydrat könnte nach folgender Gleichung einwirken:



Es zeigte sich jedoch, dass die Endoxy-Verbindung durch Hydrazinhydrat nicht angegriffen wird.

Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass es sich in den sog. Endoxy-Verbindungen nicht um Carbonyl-Sauerstoff handeln kann. Hydrazinhydrat müsste mit Carbonyl-Sauerstoff unter allen Umständen reagieren.

Es wäre nämlich für diese Verbindungen noch folgende Strukturformel denkbar.

Schliesslich habe ich ausgehend von der eingangs erwähnten Benzoyldithiokarbazinsäure noch Benzoylhydrazone von Dithiokohlensäureestern

$$C_6H_5CONH—N = C\begin{matrix}SR\\ \diagdown\\ SR'\end{matrix}$$

dargestellt und dabei konstatieren können, dass auch diese gleich den von M. Busch[1]) dargestellten und untersuchten Arylhydrazonen der Dithiokohlensäureester in zwei stereoisomeren Formen;

$$C_6H_5CO\,.\,NH—N \qquad \text{und} \qquad C_6H_5CO\,.\,NH—N$$
$$\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$R'S\,.\,C\,.\,SR \qquad\qquad\qquad RS\,.\,C\,.\,SR'$$

existieren.

Durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf benzoyldithiokarbazinsaures Kalium erhielt ich Benzoyldithiokarbazinsäure-p-nitrobenzylester

$$C_6H_5CONH\,.\,NH\,.\,CS\,.\,S\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2(p).$$

Dieser gab mit alkoholischem Kali und Jodmethyl ein intensiv rot gefärbtes Hydrazon. Aus den von M. Busch[2]) angeführten Gründen bezeichne ich es durch die Formel

$$C_6H_5CO\,.\,NH—N$$
$$\qquad\qquad\quad \|$$
$$CH_3\,.\,S\,.\,C\,.\,S\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2(p).$$

Benzoylhydrazon des p- Nitrobenzyl-methylesters der Dithiokohlensäure.

Das isomere Hydrazon wurde durch Einwirkung von alkoholischem Kali und p-Nitrobenzylchlorid auf Benzoyldithiokarbazinsäuremethylester dargestellt. Es werde formuliert:

1) Ber. 34, 1119.

2) Ber. 34, 1119.

$$C_6H_5CO\,.\,NH—N$$
$$\|$$
$$(p)\,NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,S\,.\,CSCH_3.$$

Benzoylhydrazon des Methyl-p-nitrobenzylesters der Dithiokohlensäure.

Im reinen Zustand ist es farblos, während alle bekannten Hydrazone der Dithiokohlensäureester, welche den p-Nitrobenzyl-Rest enthalten, gefärbt sind.

Die Phenylhydrazone der Dithiokohlensäureester lassen sich durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in einander umlagern. Dies ist bei den Benzoylhydrazonen nicht der Fall. Das gefärbte Hydrazon wird durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt nicht verändert, während das farblose Produkt bei gleicher Behandlung unter Entwicklung von Merkaptan in einen Körper übergeht, der der Analyse zufolge unter dem Einfluss von Feuchtigkeit entstanden sein muss durch Ersatz der SCH_3-Gruppe durch die Hydroxylgruppe nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CONH—N$$
$$\|$$
$$(p)\,NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,S\,.\,C\,.\,SCH_3 + H_2O =$$
$$C_6H_5CONH—N$$
$$\|$$
$$(p)\,NO_2\,.\,C_6H_4CH_2\,.\,S\,.\,C\,.\,OH + CH_3SH.$$

In einer Beziehung unterscheiden sich die Benzoylhydrazone wesentlich von den Aryl-Derivaten. Sie sind in Alkalien löslich.

Dieses Verhalten ist dem Umstande zuzuschreiben, dass durch den acidifizierenden Einfluss der Benzoylgruppe das Imidwasserstoffatom durch Alkali ersetzbar ist, oder dass bei den vorliegenden Hydrazonen eine Tautomerisation zur Enolform

$$C_6H_5 . COH = N—N = C \begin{matrix} SR \\ \diagup \\ \diagdown \\ SR' \end{matrix}$$

erfolgen kann.

Es wurde versucht, noch andere Benzoylhydrazone herzustellen.

Die Darstellung des Benzoylhydrazons des p-Nitrobenzyl-o-nitrobenzylesters der Dithiokohlensäure und des zu diesem stereoisomeren scheiterte an der geringen Krystallisationsfähigkeit derselben. Es wurden zwar von beiden Verbindungen ganz geringe Mengen erhalten; dieselben konnten jedoch wegen der schlechten Ausbeute nicht näher untersucht werden.

Die Herstellung der Benzoylhydrazone des p-Nitrobenzyl-aethylesters, des o-Nitrobenzylaethylesters und des o-Nitrobenzylmethylesters der Dithiokohlensäure misslang ebenfalls, da in den drei Fällen ölige Produkte erhalten wurden, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Benzhydrazid

$C_6H_5CONH.NH_2$.

Benzhydrazid wurde von Curtius und Struve[1] dargestellt

1) aus Benzoesäureaethylester und Hydrazinhydrat,
2) aus Benzamid und Hydrazinhydrat,
3) aus Benzoylchlorid und Hydrazinhydrat.

Nach vielen Versuchen fand ich, dass es aus dem käuflichen 50 prozentigem Hydrazinhydrat am besten zu erhalten ist durch achtstündiges Kochen gleicher Gewichtsmengen Benzoesäureaethylester und 50 prozentigem Hydrazinhydrat.

Benzoesäureaethylester und 50 %iges Hydrazinhydrat wurden in gleichen Gewichtsmengen acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisierte reines Benzhydrazid vom Smp. 116,5° aus. Das Filtrat wurde nach Zusatz von wenig Benzoesäureester wieder acht Stunden gekocht, und so gelang es, durch fortgesetztes Verarbeiten der Filtrate Benzhydrazid in guter Ausbeute zu gewinnen.

Aus 20 g 50 %igem Hydrazinhydrat und 20 g Benzoesäureaethylester wurden nach achtstündigem Kochen 13,5 g Benzhydrazid erhalten, aus den Mutter-

1) Journal für prakt. Chemie 50, 296.

laugen noch 4,2 g, im ganzen also 17,7 g. (Theoretische Ausbeute: 27,2 g.)

Versuch zur Darstellung von benzoyldithiokarbazinsaurem Ammoniak

$$C_6H_5CONH—N = C\begin{matrix}SH\\ \diagdown\\ SNH_4.\end{matrix}$$

Benzhydrazid wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst, mit Schwefelkohlenstoff und dann mit Aether versetzt. Es krystallisierte ein Körper aus, der sich jedoch als nicht einheitlich erwies und wahrscheinlich ein Gemenge von benzoyldithiokarbazinsaurem Ammoniak und dithiokarbaminsaurem Ammoniak darstellte.

Benzoyldithiokarbazinsaures Kalium

$$C_6H_5CO\,.\,NH\,.\,N = C\begin{matrix}SH\\ \diagdown\\ SK.\end{matrix}$$

Zu 13,5 g Benzhydrazid, in Alkohol suspendiert, wurden 9,5 g Schwefelkohlenstoff und 6,8 g Aetzkali, in absolutem Alkohol gelöst, (berechnete Mengen) gegeben. Es trat unter vorübergehender Lösung Reaktion ein, hienach erstarrte die Masse.

Ausbeute: 23,5 g. Theoretische Ausbeute: 24,8 g.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Aus Alkohol krystallisierte es in glänzenden Nadeln. Die überstehende Flüssigkeit war gelb gefärbt und trübe, was auf teilweise Zersetzung schliessen lässt.

0,1946 g Substanz gaben, mit Schwefelsäure unter Zusatz von Ammoniumkarbonat abgeraucht, 0,068 g Kaliumsulfat, entsprechend 0,0305 g Kalium.

$C_8H_7N_2OS_2K$ Ber.: 15,6 % K.
Gef.: 15,67 % K.

Benzoyldithiokarbazinsäuremethylester

$$C_6H_5CO\,.\,NH—N = C\begin{matrix}SH\\SCH_3.\end{matrix}$$

Das Kaliumsalz wurde, in Alkohol suspendiert, mit Wasser bis zur Lösung und dann mit Jodmethyl versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich. Auf Zusatz von Wasser krystallisierte der Methylester aus. Derselbe wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Aus 3 g Kaliumsalz und 1,8 g Jodmethyl (berechnete Mengen) wurden 2,4 g Ester erhalten. (Theoretische Ausbeute: 2,7 g.)

Eigenschaften desselben: Weisse, seideglänzende Nadeln vom Smp. 170°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform, löslich in Aether, fast unlöslich in Gasolin, unlöslich in Wasser.

Der Ester besitzt stark saure Natur, er löst sich selbst in Natriumbikarbonat-Lösung.

0,1448 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 16,13 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Barometerstand; 0,1178 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2075 g CO_2 und 0,0494 g H_2O. 0,1795 g Substanz lieferten 0,3677 g Baryumsulfat.

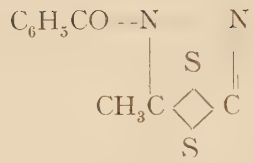
$C_9H_{10}ON_2S_2$.

Ber.: 47,79 % C, 4,42 % H, 12,39 % N, 28,32 % S.
Gef.: 48,04 % C, 4,7 % H, 12,5 % N, 28,13 % S.

Einwirkung von Acetylchlorid auf benzoyldithiokarbazinsaures Kalium.

Es wurde die Bildung eines (3-5) Endothio-1-Benzoyl-5-Methylthiobiazolin's[1]):

1) Vgl. Journal für prakt. Chemie 67, 250.



erwartet.

1 g Kaliumsalz wurde, in wenig über Natrium getrocknetem Aether suspendiert, mit 1 g Acetylchlorid versetzt. Es trat unter Erwärmung Reaktion ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler färbte sich die Flüssigkeit schwach gelb. Der Aether und das Acetylchlorid wurden durch Kochen auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt (zur Entfernung von noch vorhandenem Acetylchlorid). Man erhielt so ein gelbgefärbtes Produkt. Ausbeute: 0,8 g. Umkrystallisiert: 0,2 g.

Es erwies sich als löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol, unlöslich in Aether und Gasolin. Aus Benzol krystallisiert, wurde es in rein weissen Blättchen vom Smp. 167°—169° erhalten.

Die Mutterlauge gab mit Gasolin eine krystallinische Fällung, die sich jedoch als nicht rein erwies.

Bei der Darstellung des Körpers muss reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Kaliumsalz angewandt werden; aus unreinem Salze erhält man kein einheitliches Produkt.

Der Stickstoffgehalt des Körpers stimmte mit dem berechneten des erwarteten Produktes überein. Die Unfähigkeit desselben, Jodmethyl zu addieren (s. unten), liess jedoch schliessen, dass hier ein anderer Körper, als man erwartete, vorliegt, wie dies denn auch weitere Analysen bestätigten.

0,249 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 26,12 ccm Stickstoff bei 19° und 747 mm Barometer-

stand; 0,1554 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,3900 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.

0,1625 g Substanz lieferten 0,0255 g Baryumsulfat,
0,119 g » » 0,0182 g » ,
0,1792 g » » 0,0265 g » ,
0,177 g 0,0285 g .

$C_{10}H_8ON_2S_2$.

Ber.: 50,85 % C, 3,39 % H, 11,86 % N, 27,12 % S.
Gef.: 68,45 % C, 6,11 % H, 11,85 % N, 2,15 % S.
2,1 % S.
2,01 % S.
2,2 % S.

Durch Erhitzen mit Methylalkohol wird das Kondensationsprodukt verändert. Es entstand eine gelbe Lösung. Beim Erkalten krystallisierte ein unangenehm riechender Körper aus, der keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte, also unrein war.

Einwirkung von Jodmethyl auf das erhaltene Kondensationsprodukt.

1 g des Körpers wurde, in über Natrium getrocknetem Benzol suspendiert, mit 0,7 g Jodmethyl (berechnete Menge) 15 Minuten lang unter Druck (Quecksilberverschluss) erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte ein Körper aus, der nach dem Auflösen in Alkohol und Zusatz von Aether sich als unverändertes Ausgangsprodukt vom Smp. 167°—169° erwies.

0,15 g Kondensationsprodukt wurden, in über Natrium getrocknetem Benzol suspendiert, mit 0,15 g Jodmethyl im Einschlussrohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte wiederum unverändertes Ausgangsmaterial vom Smp. 167°—169°

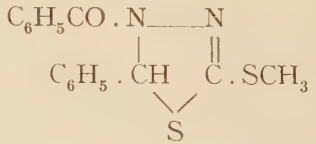
aus, wie sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Aether zeigte.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoyldithiokarbazinsaures Kalium.

Das Kaliumsalz wurde mit Benzoylchlorid und Wasser geschüttelt. Das hiebei erhaltene Produkt wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Es wurde so in Flocken erhalten, die unscharf bei 182°—185° schmolzen. Es wurde versucht, das Produkt umzukrystallisieren. Die alkoholische Lösung gab mit Aether versetzt zuerst einen flockigen Niederschlag, dann eine Gallerte, mit Chloroform versetzt erst nach einiger Zeit einen flockigen Niederschlag, sich selbst überlassen gab die alkoholische Lösung eine Gallerte. In diesem Verhalten stimmt der Körper auffallend überein mit Dibenzoylhydrazin $C_6H_5CO.NH.NH.CO.C_6H_5$; ist auch wahrscheinlich mit demselben identisch, wenn auch etwas verunreinigt. Smp. unscharf 180°—190°. Zum Vergleich wurde Dibenzoylhydrazin unter den gleichen Bedingungen umkrystallisiert.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyldithiokarbazinsäuremethylester.

Es wurde die Bildung eines 1-Benzoyl-5-Phenylthiobiazolin-3-thiomethan's



erwartet.

1,1 g Methylester wurde mit 0,6 g Benzaldehyd (berechnete Mengen) unter Zusatz von Alkohol eine

Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte der Ester unverändert aus.

2 g Methylester und 1 g Benzaldehyd wurden eine Stunde im Schwefelsäurebad bei 120° erhitzt. Es entstand eine Schmelze. Am oberen Teil des Gefässes schieden sich Wassertropfen ab. Die Schmelze wurde in Alkohol gelöst, der überschüssige Benzaldehyd wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Man erhielt so ein weisses Produkt. Ausbeute 1,2 g.

Aus Alkohol krystallisierte dasselbe in Nadeln vom Smp. 65°. Ausbeute 0,12 g.

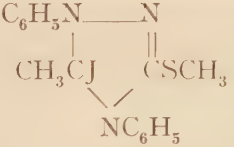
0,105 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 3,4 ccm Stickstoff bei 18° und 740 mm Barometerstand.

$C_{16}H_{14}N_2OS_2$.

Ber.: 8,92 % N. Gef.: 3,64 % N.

Der schlechten Ausbeute wegen mussten weitere Versuche unterbleiben.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf (1-4) Diphenyl-5-Methyljoddihydrotriazol-3-thiomethan [1])

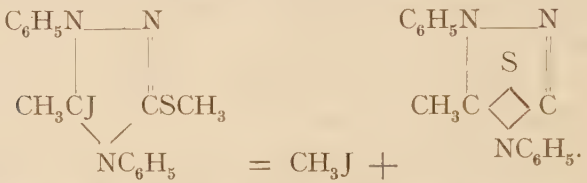


1 g des Ausgangsmaterials wurde mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak drei Stunden im Einschlussrohr bei 180° erhitzt.

(Zu diesen und den folgenden Versuchen wurde bei 0° mit Ammoniak gesättigter absoluter Alkohol verwendet.)

1) Journal für prakt. Chemie 67, 250—252.

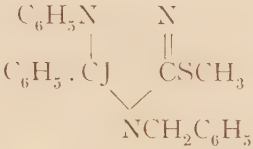
Die entstandene, schwach gelblich gefärbte, unangenehm riechende Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und dann mit Aether versetzt. Es krystallisierte ein Körper (in Nadeln) aus, der zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurde. In ihm war Schwefel, aber nicht Jod nachweisbar. Er schmolz bei 253° und war identisch mit Endothio- (1-4) Diphenyl-5-Methyldihydrotriazol.



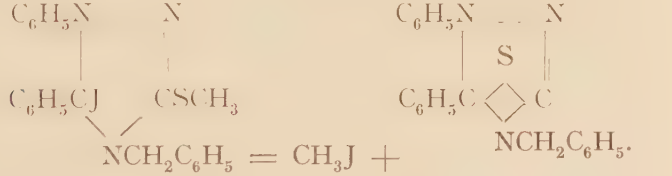
Dasselbe Resultat wurde erzielt beim Erhitzen auf 180°—190°, 190°—200° (vier bis fünf Stunden lang).

Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen uuf 200°—210° krystallisierte aus der zur Hälfte eingedampften und mit Wasser bis zur Trübung versetzten Lösung wieder Endothio-Verbindung vom Smp. 253° aus. Die Mutterlauge, die stark basischen Geruch zeigte, gab auf Zusatz von Wasser nur geringe Trübung. Sie wurde zur Trockne verdampft, der ölige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Es entstand hiebei eine Trübung, doch krystallisierte nach längerem Stehen nichts aus. Die Flüssigkeit wurde mit Natriumkarbonat versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde das Oel (geringe Menge) mit Chlorkalklösung auf Anilin, mit Fehling'scher Lösung auf Phenylhydrazin geprüft. Die Chlorkalklösung zeigte keine Färbung, die Fehling'sche Lösung aber wurde reduziert, was auf Anwesenheit von Phenylhydrazin schliessen lässt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf (1,5) Diphenyl-4-Benzyl-5-joddihydrotriazol-3-thiomethan [1])



1 g Jodid wurde mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden im Einschlussrohr bei 170—180° erhitzt. Es entstand eine gelbgefärbte, unangenehm riechende Lösung. Dieselbe wurde zur Hälfte eingedampft, mit Wasser bis zur Trübung und mit Aether bis zur Lösung versetzt. Nach einigem Stehen krystallisierte ein Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. In ihm war Schwefel, nicht Jod nachweisbar; es schmolz bei 246° und war identisch mit Endothio-(1-5) Diphenyl-4-Benzyldihydrotriazol.



Aus der Mutterlauge krystallisierte nach dem teilweisen Verdunsten des Alkohols abermals Endothio-Verbindung vom Smp. 246° aus.

Dasselbe Resultat wurde bei vier-, bezw. sechsstündigem Erhitzen auf 170—180° erzielt.

Nach dreistündigem Erhitzen bei 200° krystallisierte aus der zur Hälfte eingedampften und mit Wasser versetzten Lösung ein Produkt aus, das sich in seiner Krystallform — lange Nadeln — wesentlich von der Endothio-Verbindung unterschied. In ihm

1) Journal für prakt. Chemie 60, 217, 218; 67, 217, 218, 228.

war Schwefel nachweisbar. Smp. 80—84°. Es zeigte sich als leicht löslich in Alkohol, Benzol und Gasolin. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gelang es nicht, einen Körper von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die Schmelzpunkte lagen nach einander bei 96°, 102°, 108°, 105°. Es war jedesmal Schwefel nachweisbar. Wegen der geringen Ausbeute — aus 2 g Ausgangsmaterial wurde nicht einmal 0,1 g erhalten — mussten die Versuche aufgegeben werden.

Darstellung von Triphenylamidoguanidin [1])

$$C \begin{matrix} = N.NHC_6H_5 \\ - NHC_6H_5 \\ - NHC_6H_5. \end{matrix}$$

5 g Thiocarbanilid, in Alkohol gelöst, wurden mit 2,5 g Phenylhydrazin und 10 g Bleioxyd am Wasserbad unter Rückfluss solange gekocht, bis eine abfiltrierte Probe beim Kochen mit Bleioxyd dieses nicht mehr schwärzte. Hierauf wurde vom Schwefelblei abfiltriert und in die tiefdunkel gefärbte Lösung (zur Reduktion der entstandenen Azoverbindung) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach längerem Stehen krystallisierte aus der Lösung ein Körper in Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erwies er sich Schwefelhaltig und schmolz bei 176° unter Aufschäumen. Er war identisch mit β-Diphenylthiosemikarbazid.

Die Bildung dieses Körpers ist wohl auf eine teilweise Zersetzung des Triphenylamidoguanidins durch Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

---

1) Marckwald, Ber. 25, 3116.

$$C\begin{cases} = N.NHC_6H_5 \\ - NHC_6H_5 \\ - NHC_6H_5 \end{cases} + H_2S = C\begin{cases} = S \\ - NHC_6H_5 \\ - NH.NHC_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NH_2.$$

Bei einem zweiten Versuche wurde die Reaktionsflüssigkeit nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit verdünnter Essigsäure versetzt (um das Guanidin in Lösung zu halten). Vom ausgefallenen β-Diphenylthiosemikarbazid wurde abfiltriert und aus dem Filtrat durch verdünntes Ammoniak das Triphenylamidoguanidin gefällt. Aus Benzol-Gasolin umkrystallisiert, wurde es in weissen, sich an der Luft rotfärbenden Nadeln vom Smp. 160° erhalten.

Ausbeute: Aus 10 g Thiocarbanilid: 2,5 g.

Einwirkung von Ameisensäure auf Triphenylamidoguanidin.

$$C_6H_5N \qquad N$$
$$NC_6H_5$$
$$HC\langle \quad \rangle C$$
$$NC_6H_5.$$

Triphenylanidoguanidin wurde mit reiner conc. Ameisensäure längere Zeit gekocht. Die Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser nicht trübte, wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert. Es krystallisierte ein Produkt aus, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unverändertes Guanidin vom Smp. 160° erwies.

Das Guanidin wurde mit Ameisensäure eine Stunde im Einschlussrohr bei 110—115° erhitzt. Aus der Lösung, die mit Wasser keine Fällung gab, schied sich beim Neutralisieren mit Natriumkarbonat ein gelblich-gefärbter Körper aus, der unverändertes Guanidin vom Smp. 160° war, wie sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte.

Beim Erhitzen auf 150° resultierte ebenfalls unverändertes Guanidin.

Nunmehr wurde das Triphenylamidoguanidin mit Ameisensäure zwei Stunden im Einschlussrohr bei 160—170° erhitzt. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung wurde nach Neutralisation mit Soda ein gelbes Produkt erhalten.

Ausbeute: Aus 3,5 g Guanidin 2,6 g.

Dasselbe erwies sich als unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol, teilweise löslich in Aether, unlöslich in Gasolin, leicht löslich in Chloroform. Aus Alkohol krystallisierte es in gelben Nadeln vom Smp. 189°.

0,1746 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 27,7 ccm Stickstoff bei 18° und 743 mm Barometerstand.

0,1814 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,5104 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_4$.

Ber.: 76,92% C, 5,13% H, 17,95% N.

Gef.: 76,74% C, 5,30% H, 17,9% N.

Der erhaltene Körper zeigte sich als starke Base, welche mit Säuren farblose Salze bildet.

Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether. Es schmilzt bei 242°. Mit Platinchlorid bildet es ein in Wasser unlösliches, gelbes Doppelsalz. Es wurde durch Versetzen der heissen wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid dargestellt. Es wurde der Analyse unterworfen.

0,1472 g Substanz lieferten 0,0272 g Pt.

$PtCl_6H_2(C_{20}H_{16}N_4)_2$.

Ber.: 18,78% Pt.

Gef.: 18,48% Pt.

Das ameisensaure Salz wurde durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Ameisensäure und Fällung mit Aether erhalten. Smp. 173°.

Das Oxalat ist in Wasser schwer löslich.

Die wässerigen Lösungen der Salze erstarren, wenn sie erhitzt wurden, beim Erkalten gallertartig.

Einwirkung von Ameisensäure auf 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid.

$$C_6H_5N(CHO)—NH—CO—NHC_2H_5.$$

1 g 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid wurde mit 5 ccm reiner conc. Ameisensäure kurz aufgekocht.

Die Lösung (die schon in der Kälte eingetreten war) gab nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser keine Fällung. Mit Natriumkarbonat versetzt, krystallisierte aus der Lösung ein Produkt aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, sich als unverändertes 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid vom Smp. 151° erwies. Aus der Mutterlauge schied sich beim Stehen wieder unverändertes Semikarbazid aus.

1 g 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid wurde mit 5 ccm Ameisensäure zwei bis drei Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde abgekühlt und mit dem ihr gleichen Volumen Wasser versetzt. Sie blieb klar; auf Zusatz von Natriumkarbonat krystallisierte ein Körper aus. Ausbeute: 1,05 g. Leicht löslich in kaltem Alkohol und in Chloroform, löslich in der Wärme in Wasser unter Gelbfärbung, was auf Zersetzung schliessen lässt, löslich in warmem Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Gasolin und Aether. Aus Benzol umkrystallisiert

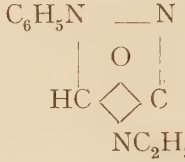
wurde die Formyl-Verbindung in weissen Nadeln vom Smp. 133° erhalten.

0,176 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 31,8 ccm Stickstoff bei 20° und 753 mm Barometerstand.

$C_{10}H_{13}O_2N_3$.

Ber.: 20,29 % N.
Gef.: 20,48 % N.

Verhalten des 1-Formyl-phenyl-4-Aethylsemikarbazid's beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.



0,5 g Formyl-Verbindung wurden im Schwefelsäurebad kurze Zeit bei 145° erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser erfolgte keine Trübung. Beim Einengen der Lösung im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure krystallisierte unverändertes 1-Formylphenyl-4-Aethylsemikarbazid vom Smp. 133° aus.

1 g Formyl-Verbindung wurde in einem Reagensrohr in ein Schwefelsäurebad von 140° getaucht und darin langsam auf 180—190° erhitzt. Nach dem Schmelzen wurden unter Gasentwicklung Wassertropfen im oberen Teil des Rohres sichtbar. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze wurde in Alkohol gelöst. Nach dem teilweisen Verdunsten desselben krystallisierten weisse Nadeln vom Smp. 184° bis 185° aus. Dieselben zeigten sich als leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Essigester in der Wärme,

sehr schwer löslich in Benzol, ganz unlöslich in Aether.

Umkrystallisiert wurde der Körper durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether.

Ausbeute: Aus 1 g Formyl-Verbindung 0,4 g reine Endoxy-Verbindung.

0,162 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 33,2 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm Barometerstand. 0,164 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3794 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.

$C_{10}H_{11}ON_3$.

Ber.: 63,49% C, 5,82% H, 22,22% N.

Gef.: 63,09% C, 6,18% H, 22,26% N.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid.

$C_6H_5N \cdot NH—CO—NHC_2H_5$.

$CO \cdot CH_3$

1-Phenyl-4-Aethylsemikarbazid wurde mit Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt. Es trat Lösung ein, hierauf wurde Wasser bis zur Trübung zugegeben und wieder erhitzt. Beim Neutralisieren der kalten Lösung mit Natriumkarbonat fiel ein krystallinisches Produkt aus. Dasselbe erwies sich als löslich in Alkohol, leicht löslich in warmem Wasser und in Chloroform, schwer löslich in warmem Benzol, unlöslich in Aether und Gasolin.

Aus Benzol umkrystallisiert, wurde die Acetyl-Verbindung in weissen Nadeln vom Smp. 142° erhalten.

Ausbeute: Aus 2 g Semikarbazid 2,2 g Acetyl-Verbindung.

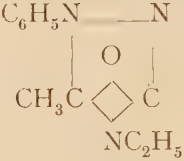
0,2005 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt,

34,9 ccm Stickstoff bei 20,5° und 736 mm Barometerstand.

$C_{11}H_{15}O_2N_3$.

Ber.: 19,00% N.
Gef.: 19,23% N.

Verhalten des 1-Acetyl-phenyl-4-Aethylsemikarbazid's beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.



0,5 g Acetyl-Verbindung wurden in einem Reagensrohr in ein Schwefelsäurebad von 140° getaucht und in demselben bis 180° erhitzt. Im oberen Teil des Rohres wurden Wassertropfen sichtbar. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze ölig (durchsichtig, gallertartig). Sie wurde in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt. Der alsbald auskrystallisierte Körper erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial vom Smp. 142°.

1 g Acetyl-Verbindung wurde in einem Reagensrohr in ein Schwefelsäurebad von 140° getaucht und hierin bis 190° (kurze Zeit auf dieser Temperatur) erhitzt. Es wurde Wasserabspaltung und Gasentwicklung beobachtet. Die beim Erkalten ölig erstarrte Schmelze wurde in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt.

Es krystallisierten weisse Blättchen vom Smp. 169—170° aus.

Ausbeute: 0,25 g.

Eigenschaften des erhaltenen Produktes: Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht

löslich in Chloroform, schwer löslich in warmem Benzol, unlöslich in Aether und in Gasolin.

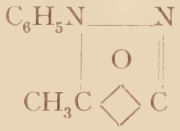
0,1653 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 31,4 ccm Stickstoff bei 18° und 726 mm Barometerstand.

$C_{11}H_{13}ON_3$.

Ber.: 20,69 % N.
Gef.: 20,93 % N.

Verhalten des 1-Acetyl-phenyl-4-Phenylsemikarbazid's [1] $C_6H_5N.CO.CH_3 - NH - CO - NHC_6H_5$ beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

Es wurde die Bildung des Endoxy-(1-4)Diphenyl-5-Methyldihydrotriazol's



NC_6H_5 erwartet.

1 g Acetyl-Verbindung wurde in ein Schwefelsäurebad von 140° getaucht und hierin auf 205° erhitzt. Die nach dem Erkalten ölig erstarrte Schmelze wurde in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte nach längerem Stehen ein Produkt vom Smp. ca. 230° (unscharf). Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Wasser ein gelbgefärbter Körper aus, der bei 160° schmolz, nachdem er bei 140° erweicht war.

1 g Acetyl-Verbindung wurde in ein Schwefelsäurebad von 140° getaucht und hierin bis 210° (kurze Zeit bei dieser Temperatur) erhitzt. Es wurde Gasentwicklung und Wasserabspaltung wahrgenommen.

1) Vahle, Ber. 27, 1516.

Die beim Erkalten ölig erstarrte Schmelze wurde in warmem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser krystallisierte ein Körper aus.

Ausbeute: 0,2 g.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde derselbe in feinen, weissen Nadeln vom Smp. 235° erhalten. Er erwies sich als schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Aether und Gasolin,

In Krystallform und in seinen Eigenschaften stimmt das erhaltene Produkt vollständig überein mit s-Diphenylharnstoff

$$C \begin{matrix} -NHC_6H_5 \\ =O \\ -NHC_6H_5 \end{matrix}$$

und ist als identisch mit ihm zu betrachten. Sicherheitshalber wurde dasselbe analysiert.

0,1359 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 16,6 ccm Stickstoff bei 21° und 735 mm Barometerstand.

$C_{13}H_{12}ON_2$.

Ber.: 13,21 % N.
Gef.: 13,44 % N.

1-Benzoyl- (1—4) Diphenylsemikarbazid.

$$C_6H_5N—NH—CO—NHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

essig umkrystallisiert, erwies es sich als unverändertes Semikarbazid vom Smp. 176°.

1 g Semikarbazid und 1 g Benzoesäure, innig gemengt, wurden im Schwefelsäurebad bis 145° erhitzt. (Etwas über 100° schmolz die Mischung.) Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich unverändertes Semikarbazid vom Smp. 176° aus.

Der Versuch wurde wiederholt, indem bis 180° erhitzt wurde. Es wurde Gasentwicklung beobachtet. Ein Teil der Benzolsäure sublimierte in den oberen Teil des Reagensrohres. Nach dem Umkrystallisieren der erstarrten Schmelze aus Alkohol resultierte unverändertes Semikarbazid vom Smp. 176°.

1 g (1-4)-Diphenylsemikarbazid und 1 g Benzoesäure wurden, innig verrieben, im Einschlussrohr eine Stunde bei 180—190° erhitzt. In der Röhre war starker Druck, was auf Zersetzung schliessen lässt. Man erhielt eine gelbgefärbte, halbölige Masse, die, auf Thon gestrichen, fest wurde. (Geringe Mengen Benzoesäure waren in den oberen Teil der Röhre sublimiert.) Sie wurde in Benzol gelöst, auf Zusatz von Gasolin erfolgte Trübung. Es krystallisierten geringe Mengen eines Körpers vom Smp. 122°, d. i. unveränderte Benzoesäure, aus.

1 g (1-4) Diphenylsemikarbazid und 1 g Benzoesäureanhydrid, innig verrieben, wurden im Schwefelsäurebad auf 180—190° erhitzt. Es wurde Wasserabspaltung und Gasentwicklung wahrgenommen. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wurde in Alkohol gelöst (darin leicht löslich) und zur Entfernung des überschüssigen Benzoesäureanhydrids

mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es hinterblieb eine halbölige Masse, die nach längerem Liegen im Exsikkator über Schwefelsäure krystallinisch wurde. Sie war löslich in Alkohol, in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Aether und Gasolin. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erwies sich das erhaltene Produkt als unverändertes Semikarbazid Smp. 176°.

1 g Semikarbazid und 1 g Benzoesäureanhydrid wurden, innig verrieben, im Einschlussrohr eine Stunde bei 180—190° erhitzt. Im Rohr herrschte starker Druck, was auf teilweise Zersetzung schliessen lässt. Es hinterblieb eine schmierige, halbölige Masse (geringe Menge), die in Alkohol und Benzol löslich war. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte das Reaktionsprodukt als unverändertes Semikarbazid vom Smp. 176° aus.

1 g (1—4) Diphenylsemikarbazid, in Benzol suspendiert, wurde mit 1 g Pyridin und 1 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbad unter Rückfluss eine Stunde erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser unter Zusatz von etwas Sodalösung versetzt. Es schied sich ein weisses Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert, in Nadeln vom Smp. 215° erhalten wurde. Es erwies sich als unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Aether und Gasolin, löslich in Chloroform.

0,1739 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 20,2 ccm Stickstoff bei 18° und 724 mm Barometerstand.

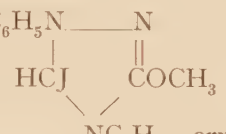
$C_{20}H_{17}O_2N_3$.

Ber.: 12,69 % N.
Gef.: 12,77 % N.

Das erhaltene Produkt wurde im Schwefelsäurebad bei 220° eine halbe Stunde erhitzt. Es wurde keine Veränderung der Schmelze wahrgenommen. Es resultierte unverändertes 1-Benzoyl-(1-4) Diphenylsemikarbazid, wie sich nach dem Umkrystallisieren der erstarrten Schmelze aus Alkohol zeigte.

Einwirkung von Jodmethyl auf Endoxy-(1-4)-Diphenyldihydrotriazol.

Es wurde die Bildung eines (1-4)-Diphenyl-5-joddihydrotriazol-3-oxymethans



erwartet.

1 g Endoxy-Verbindung wurde, in Methylalkohol suspendiert, mit 0,8 g Jodmethyl zwei Stunden im Einschlussrohr bei 110° erhitzt. Es wurde ein gelbes Produkt erhalten, in dem Jod nachweisbar war. (Die überstehende Lösung war braun gefärbt.) In Alkohol war es schwer löslich. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, wurde es in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Smp. 246° erhalten.

0,1682 g Substanz lieferten 0,0381 g Jodsilber.

$C_{15}H_{14}ON_3J$.

Ber.: 33,51 % J.

Gef.: 12,25 % J.

Es wurde das Rohprodukt, das ebenfalls bei 246° schmolz, der Analyse unterworfen.

0,2064 g Substanz lieferten 0,0473 g Jodsilber.

Gef.: 12,4 % J.

Einwirkung von Natronlauge, bezw. Ammoniak, auf das erhaltene Produkt.

Der Körper wurde, in Methylalkohol gelöst, mit Natronlauge und hierauf mit Wasser bis zur Fällung versetzt. In dem erhaltenen Körper war Jod nicht nachweisbar, er schmolz kei 165° (nachdem bei 150° Braunfärbung eingetreten war.) Er wurde in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Wasser erfolgte Trübung. Es fielen geringe Flocken eines rotgefärbten, unrein aussehenden Körpers aus.

Das Reaktionsprodukt wurde in Eisessig gelöst und mit Ammoniak versetzt. Die Lösung trübte sich. Der nach einiger Zeit auskrystallisierte Körper erwies sich als Endoxy-Verbindung vom Smp. 256°.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Endoxy-(1-4)-Diphenyldihydrotriazol.

1 g Endoxy-Verbindung wurde in Phosphoroxychlorid gelöst und mit 2,7 g Phosphorpentachlorid (3 mal so viel als berechnete Menge) versetzt. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein. Auf Eis gegossen, wurde aus der Reaktionsflüssigkeit ein krystallinisches Produkt erhalten, das sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als Endoxy-Verbindung vom Smp. 256° erwies.

1 g Endoxy-Verbindung wurde, in Phosphoroxychlorid gelöst, mit 1,4 g Phosphorpentachlorid so lange am Wasserbad erwärmt, bis die Gasentwicklung zu Ende war. Das Phosphoroxychlorid wurde aus einem Oelbad bei 110° abdestilliert. Das zurückgebliebene Oel wurde in den Exsikkator gestellt. Nach mehrtägigem Stehen waren in dem Oel einige wenige Krystalle sichtbar. Dieselben zeigten Smp. 173°;

wahrscheinlich bestanden sie aus (1-4)-Diphenylsemikarbazid, welches durch Spaltung aus dem Endoxy-Körper entstanden war.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Endoxy-(1-4)-Diphenyldihydrotriazol.

1 g Endoxy-Verbindung, in 20 ccm Alkohol suspendiert, wurde mit 1 g 50 %igem Hydrazinhydrat versetzt. Da in der Kälte keine Einwirkung stattfand, wurde das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Es trat alsbald Lösung ein. Beim Erkalten krystallisierten feine Nadeln aus. Dieselben zeigten sich als leicht löslich in Eisessig, löslich in Chloroform und Alhohol, unlöslich in Benzol, Gasolin und Aether. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erwiesen sie sich als Endoxy-Verbindung vom Smp. 256°.

Benzoyldithiokarbazinsäure-p-nitrobenzylester

$C_6H_5CO.NH.NH.CS.S.CH_2.C_6H_4.NO_2(p)$.

5 g benzoyldithiokarbazinsaures Kalium wurden in wenig Wasser gelöst, zu der mit Alkohol versetzten Lösung wurden 3,5 g p-Nitrobenzylchlorid, in Alkohol gelöst, zugegeben. Es trat eine Fällung ein, welche sich beim Stehen vermehrte. Die Mutterlauge gab auf Zusatz von Wasser Trübung.

Ausbeute: 5,5 g.

Der so erhaltene Ester erwies sich als unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Gasolin, fast unlöslich in Aether. Aus Alkohol krystallisierte derselbe in feinen, weissen Nadeln vom Smp. 123°.

0,1837 g Substanz lieferten 0,2432 g Baryumsulfat.

$C_{15}H_{13}O_3N_3S_2$.

Ber.: 18,44 % S.
Gef.: 18,18 % S.

Benzoylhydrazon des p-Nitrobenzyl-methylesters der Dithiokohlensäure

$$C_6H_5CO.NH—N$$
$$\|$$
$$CH_3S.C.S.CH_2.C_6H_4.NO_2\,(p).$$

6 g Ester wurden, in absolutem Alkohol suspendiert, mit 1 g Aetzkali, in Alkohol gelöst, versetzt. Es entstand eine tief dunkelrote Lösung. Zu derselben wurden 3 g Jodmethyl gegeben. Nach längerem Stehen schieden sich rote Nadeln ab.

Ausbeute 0,9 g.

Die Mutterlauge gab mit Wasser versetzt Oel.

Das erhaltene Hydrazon zeigte sich unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, löslich in Benzol, unlöslich in Gasolin, sehr leicht löslich in Chloroform.

Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 127°.

In Natronlauge löste es sich mit roter Farbe.

0,1636 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 17,2 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm Barometerstand.

0,1713 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3315 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

$C_{16}H_{15}O_3N_3S_2$.

Ber.: 53,19 % C, 4,16 % H, 11,63 % N.
Gef.: 52,78 % C, 4,51 % H, 11,87 % N.

0,2 g Hydrazon wurden im Schwefelsäurebad eine

Stunde bei 140° erhitzt. Es hinterblieb ein rotes Oel, welches, mit Alkohol behandelt, sich als unverändertes Hydrazon vom Smp. 127° erwies.

Benzoylhydrazon des Methyl-p-nitrobenzylesters der Dithiokohlensäure.

$$C_6H_5CO.NH—N$$
$$\|$$
$$(p)NO_2.C_6H_4.CH_2S.C.SCH_3.$$

2,4 g Benzoyldithiokarbazinsäuremethylester wurden in Alkohol gelöst und mit 0,6 g Aetkali, in Alkokol gelöst, versetzt. Die Lösung färbte sich bräunlich, zu derselben wurden 2 g p-Nitrobenzylchlorid, in Alkohol gelöst, gegeben. Hierauf wurde mit Wasser versetzt. Es krystallisierten gelblich gefärbte Nadeln aus.

Ausbeute 3,2 g.

Dieselben erwiesen sich als unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Aether und Gasolin, leicht löslich in Chloroform. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde das Hydrazon in rein weissen Nadeln vom Smp. 120° erhalten.

In Natronlauge löste es sich mit gelber Farbe.

0,2102 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 21,7 ccm Stickstoff bei 18° und 743 mm Barometerstand.

0,2174 g Substanz lieferten 0,2778 g Baryumsulfat.

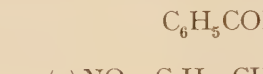
$C_{16}H_{15}N_3O_3S_2$.

Ber.: 11,63% N, 17,73% S.

Gef.: 11,65% N, 17,57% S.

0,5 g Hydrazon wurden in einem gut getrockneten Reagensrohr (mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr) eine Stunde im Schwefelsäurebad bei 140 -145°

erwärmt. Es entwickelte sich Merkaptan. Das zurückgebliebene Oel wurde mit Alkohol behandelt. Nach längerem Stehen krystallisierten weisse Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen dieselben bei 124—126°.



0,154 g Substanz lieferten 0,112 g Baryumsulfat.

$C_{15}H_{13}O_4N_3S$.

Ber.: 9,67 % S.

Gef.: 10 % S.

Benzoyldithiokarbazinsäure-o-nitrobenzylester.

$C_6H_5CO.NH.NH.CS.S.CH_2.C_6H_4.NO_2(o)$.

4 g benzoyldithiokarbazinsaures Kalium wurden in wenig Wasser gelöst, zu der mit Alkohol versetzten Lösung wurden 2,8 g o-Nitrobenzylchlorid, in Alkohol gelöst, zugegeben. Die gelb gefärbte Lösung trübte sich auf Zusatz von Wasser. Die alsbald abgeschiedene ölige Masse wurde in Alkohol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der Ester in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Smp. 121° aus. Derselbe erwies sich als unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in warmem Benzol, unlöslich in Aether und Gasolin.

Ausbeute: Aus 4 g Kaliumsalz: 2,5 g reines Produkt.

0,2139 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 22,7 ccm Stickstoff bei 19° und 747 mm Barometerstand.

$C_{15}H_{13}O_3N_3S_2$.

Ber.: 12,10 % N.

Gef.: 11,99 % N.

Versuch, das Benzoylhydrazon des p-Nitrobenzyl-o-nitrobenzylesters und das zu diesem stereoisomeren des o-Nitrobenzyl-p-nitrobenzylesters der Dithiokohlensäure herzustellen.

1 g Benzoyldithiokarbazinsäure-p-nitrobenzylester wurde in Alkohol suspendiert und hierauf mit 0,18 g Aetzkali, in Alkokol gelöst, versetzt. Zu der tief dunkelroten Lösung wurden 0,5 g o-Nitrobenzylchlorid gegeben. Es schied sich nach einiger Zeit eine rot gefärbte ölige Masse aus. Dieselbe wurde in Benzol gelöst und mit Gasolin versetzt. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich in geringer Menge rotgelbe Nadeln vom Smp. 165° aus. Die Reaktionsflüssigkeit gab auf Zusatz von Wasser ein Oel, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

1 g Benzoyldithiokarbazinsäure-o-nitrobenzylester wurde in Alkohol suspendiert und mit 0,18 g Aetzkali, in Alkohol gelöst, versetzt. Zu der gelblich gefärbten Lösung wurde 0,5 g p-Nitrobenzylchlorid gegeben. Nach einiger Zeit schied sich eine gelbe, ölige Masse aus. Dieselbe wurde auf Thon gestrichen. Nach längerem Stehen im Exsikkator wurden geringe Mengen gelber Krystalle vom Smp. 110—112° erhalten. Beim Versuch, dieselben aus Benzol-Gasolin umzukrystallisieren, wurde ein Oel erhalten. Die Reaktionsflüssigkeit gab auf Zusatz von Wasser ebenfalls ein nicht krystallisationsfähiges Oel.

Bei den Versuchen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali und Jodäthyl auf den p-Nitrobenzylester und den o-Nitrobenzylester, sowie durch Einwirkung von alkoholischem Kali und Jodmethyl auf den o-Nitrobenzylester der Benzoyldithiokarbazinsäure die

entsprechenden Hydrazone darzustellen, wurden in allen drei Fällen ölige Produkte erhalten, welche nicht in krystallisierte Formen überzuführen waren.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Max Busch ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber Herrn Professor Dr. Max Busch für die überaus liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Fehn, protestantischer Konfession, wurde am 18. Februar 1879 zu Nürnberg als Sohn des Bäckermeisters Johann Fehn und dessen Ehegattin Babette, geb. Blessing, geboren. Von 1885—1888 besuchte ich die Vorschule der Handelsschule, von 1888 an das humanistische Gymnasium, dann das Realgymnasium zu Nürnberg. Nach Absolvierung des letzteren studierte ich von 1898—1900 an der Universität München, von 1900 an an der Universität Erlangen Chemie und Naturwissenschaften.